

551435

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年10 月14 日 (14.10.2004)

PCT

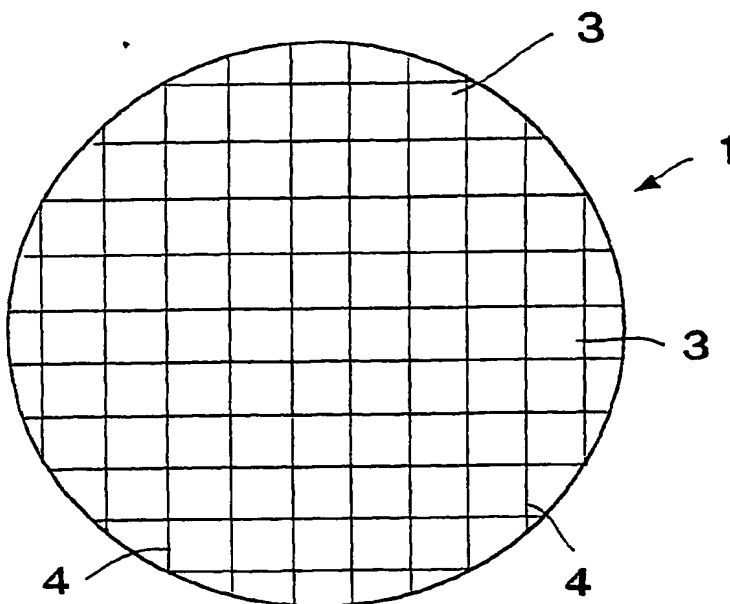
(10) 国際公開番号
WO 2004/087294 A1

- (51) 国際特許分類: B01D 39/20, C04B 38/00 (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001464
- (22) 国際出願日: 2004 年2 月12 日 (12.02.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-094860 2003 年3 月31 日 (31.03.2003) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 馬場 龍夫 (BABA, Tatsuo) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: BASE FOR HONEYCOMB FILTER, METHOD FOR PRODUCING SAME AND HONEYCOMB FILTER

(54) 発明の名称: ハニカムフィルタ用基材及びその製造方法、並びにハニカムフィルタ



(57) Abstract: A base for honeycomb filters (1) composed of a ceramic porous body having many micro pores is disclosed. The base for honeycomb filters (1) has a plurality of cells (3) which are divided with partitions (4) and serve as flow channels for a fluid. The ceramic porous body is formed to have a 50% pore diameter (d_{50}) within the range of 8.5-13 μm , and the partitions (4) defining the cells (3) are formed to have an average surface roughness within the range of 3.0-5.5 μm .

(57) 要約: 本発明のハニカムフィルタ用基材1は、多数の細孔を有するセラミック多孔質体からなり、隔壁4によって区分された、流体の流路となる複数のセル3を有するものであり、セラミック多孔質体の50%細孔径(d_{50})を8.5~13 μm の範囲内とするとともに、複数のセル3を区分する隔壁4の平均表面粗さを3.0~5.5 μm の範囲内としたものである。

WO 2004/087294 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハニカムフィルタ用基材及びその製造方法、並びにハニカムフィルタ

技術分野

本発明は、ハニカムフィルタ、並びにハニカムフィルタ用基材及びその製造方法に関し、詳しくは、不純物の除去性能に優れるとともに、流体透過量（即ち処理能力）が大きいハニカムフィルタ、並びにそのようなハニカムフィルタの製造に好適に用いることができるハニカムフィルタ用基材及びその製造方法に関する。

背景技術

近年、水処理、或いは医薬・食品分野などの広範な分野において、流体（液体、気体）中に混在する懸濁物質、細菌、粉塵等の不純物を除去するために、セラミック多孔質体を濾材とするフィルタが用いられている。

上記フィルタとしては、例えば図2に示すような、多数の細孔を有するセラミック多孔質体からなり、隔壁によって区分された、流体の流路となる複数のセル23を有する（以下、このような形状を「ハニカム状」と記す）ハニカムフィルタ22が汎用されている。

上記のようなハニカムフィルタは、処理対象の流体（被処理流体）を複数のセル内に供給すると、その流体がセル内からハニカムフィルタを構成するセラミック多孔質体を透過して、その外周面から流出する際に、懸濁物質等が除去される。従って、ハニカムフィルタを、その外周面側とセル開口端面側とを、シール材（Ｏーリング等）により液密的に隔離した状態で、ケーシング内に内蔵する構造とすることによって、浄化された流体（浄化済流体）を回収することができる。

また、ハニカムフィルタは、多数の細孔を有するセラミック多孔質体からなり、隔壁によって区分された、流体の流路となる複数のセルを有する基材と、複数のセルを区分する隔壁の表面に形成された、基材より平均細孔径が小さい多孔質体からなる濾過膜とを備えた構造が採用されることが多い（例えば、特開2001-260117号公報、及び特開2001-340718号公報参照）。

上記のような構造では、濾過膜の平均細孔径を不純物の粒子径より小さく構成することによって（ $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度）、不純物の除去性能が確保される一方で、基材の平均細孔径を濾過膜より大きく構成することによって（ $1 \sim 数100 \mu\text{m}$ 程度）、流体が基材内部を透過する際の流動抵抗を低下させ、流体透過量を増大させるとともに、処理能力を向上させることが可能となる。即ち、流体透過量が大きく、処理能力が高いハニカムフィルタを構成するためには、基材の平均細孔径を可能な限り大きく構成すればよいということになる。

しかしながら、平均細孔径が大きい基材において、複数のセルを区分する隔壁の表面に、基材より平均細孔径が小さい濾過膜を形成しようとする場合には、以下に掲げるような問題があった。

即ち、ハニカムフィルタを製造するに際し、その濾過膜は、基材の隔壁の表面（即ち、セル内壁）に、骨材粒子を含むスラリーを付着させることによって製膜体を得、その製膜体を乾燥し、焼成する方法により形成することが一般的であり、平均細孔径が小さい濾過膜を形成しようとする場合には、平均粒子径が小さい骨材粒子を含むスラリーを用いて製膜が行われる。しかしながら、平均細孔径が大きい基材の隔壁の表面（即ち、セル内壁）に、平均粒子径が小さい骨材粒子を含むスラリーを付着させようとする、と、基材の隔壁の表面のみならず、基材の細孔内部にまで、スラリー中の骨材粒子が入り込み、基材の細孔を閉塞してしまう。従って、期待するほどには、フィルタの流体透過量を増大させ、処理能力を向上させることができないという問題があった。

上記の問題を回避する方法として、基材と濾過膜との間に、基材と濾過膜の中間の平均細孔径を有する多孔質体からなる中間膜を形成する方法も考えられている。この方法によれば、スラリー中の骨材粒子は中間膜の表面でトラップされるため、基材の細孔内部にスラリー中の骨材粒子が入り込む事態は防止できるものの、濾過膜と中間膜との合計膜厚が大きくなり、この部分における流体の流動抵抗が大きくなってしまう。従って、この方法を用いても、フィルタの流体透過量を増大させ、処理能力を向上させることはできなかった。

本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであって、不純物の除去性能に優れるとともに、流体透過量が大きく、処理能力が高いという有利な効果を奏するハニカムフィルタを提供するものであり、具体的には、そのようなハニカムフィルタの製造に好適に用いることができるハニカムフィルタ用基材及びその製造方法を提供するものである。

本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、ハニカムフィルタ用基材を構成するセラミック多孔質体の50%細孔径(d_{50})を8.5~13 μm の範囲内とするとともに、複数のセルを区分する隔壁の平均表面粗さを3.0~5.5 μm の範囲内に制御することによって、上記課題を解決可能であることに想到し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下のハニカムフィルタ用基材及びその製造方法、並びにハニカムフィルタを提供するものである。

[1] 多数の細孔を有するセラミック多孔質体からなり、隔壁によって区分された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカムフィルタ用基材であって、前記セラミック多孔質体の50%細孔径(d_{50})が8.5~13 (μm)の範囲内にあるとともに、前記複数のセルを区分する隔壁の平均表面粗さが3.0~5.5 (μm)の範囲内にあるハニカムフィルタ用基材。

(但し、「50%細孔径(d_{50})」とは、水銀圧入法により測定された細孔径であって、多孔質体に圧入された水銀の累積容量が、多孔質体の全細孔容積の50%となった際の圧力から算出された細孔径を意味する)

[2] 少なくとも、骨材粒子及び水を混合し、混練することによって坏土とし、前記坏土を、隔壁によって区分された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得、前記ハニカム成形体を焼成することによってハニカムフィルタ用基材を得るハニカムフィルタ用基材の製造方法であって、前記骨材粒子として、50%粒子径(D_{50})が50~70 (μm)の範囲内にあるとともに、前記50%粒子径(D_{50})が、25%粒子径(D_{25})及び75%粒子径(D_{75})との間で、下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす骨材粒子を用いるハニカムフィルタ用基材の製造方法。

$$0.4 \leq D_{25}/D_{50} \quad \cdots (1)$$

$$D_{75}/D_{50} \leq 1.4 \quad \cdots (2)$$

(但し、「 $x\%$ 粒子径 (D_x)」とは、篩分け法により測定された粉末の粒子径であって、公称目開き径の異なる複数の篩を用い、篩の目開き径と篩上にある粉末質量との関係から作成した粒度分布曲線において、粉末の積算質量がその全質量の $x\%$ となる点の粒子径を意味する)

[3] 前記骨材粒子として、前記 50% 粒子径 (D_{50}) が、前記ハニカムフィルタ用基材の隔壁厚さ (W) との間で、下記式 (3) の関係を満たす骨材粒子を用いる請求項 2 に記載のハニカムフィルタ用基材の製造方法。

$$D_{50}/W \leq 0.12 \quad \dots (3)$$

[4] 上記 [1] に記載のハニカムフィルタ用基材と、前記ハニカムフィルタ用基材の前記複数のセルを区分する隔壁の表面に形成された、前記基材を構成するセラミック多孔質体より、 50% 細孔径 (d_{50}) が小さい多孔質体からなる中間膜と、前記中間膜の表面に形成された、前記中間膜を構成する多孔質体より、 50% 細孔径 (d_{50}) が小さい多孔質体からなる濾過膜とを有するハニカムフィルタ。

図面の簡単な説明

図 1 は、ハニカムフィルタ用基材の一の実施の形態を模式的に示す正面図であり、セル開口端面側から見た構造を示すものである。

図 2 は、ハニカムフィルタの一の実施の形態を模式的に示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、本発明のハニカムフィルタを開発するに際し、まず、基材と濾過膜との間に、基材と濾過膜の中間の平均細孔径を有する多孔質体からなる中間膜を形成する方法において、濾過膜と中間膜との合計膜厚が大きくなり、この部分における流体の流動抵抗が大きくなってしまう原因について検討した。その結果、従来は、中間膜の表面を可能な限り平滑に形成するために、中間膜を厚く形成していたという事実が判明した。

濾過膜の下地層となる中間膜の表面については、濾過膜における膜欠陥の発生を防止するべく、可能な限り平滑に形成する必要がある。しかしながら、従来の

基材の隔壁の表面が粗く凹凸が大きかったことに起因して、中間膜を形成するに際しては、まず隔壁の凹凸を埋める必要があった。その上で中間膜の表面を可能な限り平滑に形成するために、中間膜の膜厚は厚くならざるを得なかったのである。

そこで、本発明においては、ハニカムフィルタ用基材を構成するセラミック多孔質体の50%細孔径(d_{50})を8.5~13 μm の範囲内とするとともに、複数のセルを区分する隔壁の平均表面粗さを3.0~5.5 μm の範囲内に制御することとした。

こうすることにより、基材の隔壁の表面が比較的平滑になり、凹凸が小さくなるために、中間膜を形成するに際して、隔壁の凹凸を埋める必要がなくなり、中間膜が薄くても、その表面を平滑にすることができる。従って、濾過膜の欠陥の発生を防止しつつ、濾過膜と中間膜との合計膜厚を小さくすることができ、この部分における流体の流動抵抗を小さくすることが可能である。即ち、フィルタの流体透過量を増大させ、処理能力を向上させることができる。

以下、本発明のハニカムフィルタ用基材及びその製造方法、並びにハニカムフィルタの実施の形態を具体的に説明する。

(1) ハニカムフィルタ用基材

本発明のハニカムフィルタ用基材は、例えば図1に示すハニカムフィルタ用基材1のように、多数の細孔を有するセラミック多孔質体からなり、隔壁4によって区分された、流体の流路となる複数のセル3を有するものである。

ハニカムフィルタ用基材（以下、単に「基材」と記す場合がある）の形状は、上述の如く、流体の流路となる複数のセル（貫通孔）を有するハニカム状である限りにおいて、特に限定されるものではない。全体的な形状としては、例えば、図1に示すような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。また、基材のセル形状（セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状）としては、例えば、図1に示すような四角形その他、円形、六角形、三角形等の形状を挙げることができる。

基材は、通常、セラミックによって構成される。有機高分子と比較して、物理的強度、耐久性に優れるため信頼性が高く、耐食性が高いため酸アルカリ等によ

る洗浄を行っても劣化が少なく、更には、濾過能力を決定する平均細孔径の精密な制御が可能であることによる。セラミックの種類は特に限定されないが、例えば、コージェライト、ムライト、アルミナ、セルペン、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、炭化珪素、窒化珪素、或いはこれらの混合物等が挙げられる。

基材は、多数の細孔を有するセラミック多孔質体からなるものであるが、本発明においては、その50%細孔径(d_{50})が8.5~13 μm の範囲内にあることが必要である。50%細孔径(d_{50})が上記範囲未満である場合には、流体が基材内部を透過する際の流動抵抗が大きくなり、流体透過量が減少し、処理能力が低下する点において好ましくない。一方、上記範囲を超える場合には、基材の機械的強度が低下する点において好ましくない。

なお、本発明にいう「50%細孔径(d_{50})」とは、水銀圧入法により測定された細孔径であって、多孔質体に圧入された水銀の累積容量が、多孔質体の全細孔容積の50%となった際の圧力から算出された細孔径を意味する。水銀圧入法は、下記式(4)を原理式とする細孔径測定方法であり、具体的には、乾燥した多孔質体に対して徐々に圧力を上昇させながら水銀を圧入すると、径の大きい細孔から順に水銀が圧入されて水銀の累積容量が増加していき、最終的に全ての細孔が水銀で満たされると、累積容量は衡量に達する(その多孔質体の全細孔容積に相当する)。本発明においては、累積容量が多孔質体の全細孔容積の50%となった際の圧力Pから算出された細孔径dを「50%細孔径(d_{50})」と規定した。この測定方法においては、「50%細孔径(d_{50})」が、いわゆる平均細孔径ということになる。

$$d = -\gamma \times \cos \theta / P \quad \cdots (4)$$

(但し、d:細孔径、 γ :液体-空気界面の表面張力、 θ :接触角、P:圧力)

本発明のハニカムフィルタ用基材は、複数のセルを区分する隔壁の平均表面粗さが3.0~5.5 μm の範囲内にあることが必要である。隔壁の平均表面粗さが上記範囲未満である場合には、隔壁表面が必要以上に平滑になり、隔壁の表面に中間膜を形成する際に、隔壁表面から中間膜が剥離し易くなる。一方、上記範

囲を超える場合には、隔壁の表面が粗く凹凸が大きくなるために、中間膜を形成するに際して、まず隔壁の凹凸を埋める必要が生じ、その上で中間膜の表面を平滑にするためには、中間膜の膜厚を厚く形成せざるを得ない。即ち、中間膜部分における流体の流動抵抗が大きくなってしまうため、最終的に得られるハニカムフィルタの流体透過量が減少し、処理能力が低下する。

なお、本発明にいう「表面粗さ」とは、JIS B0601「表面粗さ一定義及び表示」に準拠して測定した表面粗さを意味する。具体的には、粗さ曲線からその平均線の方に基準長さだけ抜き取り、この基準長さの表面粗さ曲線を前記平均線を基準として折り返し、その表面粗さ曲線と前記平均線とによって囲まれた面積を前記基準長さで割った値をマイクロメートル(μm)で表したものを表面粗さ(R_a)と規定した。また、本発明にいう「平均表面粗さ」とは、ハニカムフィルタ用基材の複数のセルを区分する隔壁の表面のうち、任意に選択した10箇所において、上記の表面粗さ(R_a)を測定し、その測定値を平均した値とした。

(2) ハニカムフィルタ用基材の製造方法

本発明のハニカムフィルタ用基材の製造方法は、少なくとも、骨材粒子及び水を混合し、混練することによって坏土とし、その坏土を、隔壁によって区分された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得、そのハニカム成形体を焼成することによってハニカムフィルタ用基材を得るものである。

骨材粒子は、基材(焼結体)の主たる構成成分となる粒子である。骨材粒子の種類は、特に限定されないが、コージェライト、ムライト、アルミナ、セルペン、アルミニウムチタネート、リチウムアルミニウムシリケート、炭化珪素、窒化珪素、或いはこれらの混合物等が挙げられる。

本発明の製造方法においては、骨材粒子として、50%粒子径(D_{50})が50~70 μm の範囲内にあるものを用いることが必要である。50%粒子径(D_{50})が上記範囲未満である場合には、製造される基材の細孔径が小さくなることにより、流体が基材内部を透過する際の流動抵抗が大きくなり、流体透過量が減少し、処理能力が低下する点において好ましくない。

一方、上記範囲を超える場合には、製造される基材の細孔径が大きくなることにより、中間膜や濾過膜を製膜する際に、製膜用スラリー中の骨材粒子が基材の細孔内に入り込んでしまったり、或いは、基材の細孔を透過してしまうため、膜欠陥を生じる等の製膜不良が増加する原因となる点において好ましくない。また、ハニカム成形体の成形方法として、骨材粒子を含む坯土を所望のハニカム構造（セル形状、隔壁厚さ、セル密度等）と相補的な形状を有する押出用口金を用いて押出成形する方法を採用した場合に、押出用口金における基材の隔壁に相当する部分（口金のスリット部分）において目詰まりが生じ易くなるため、押し出されたハニカム成形体に欠陥が多発し、ハニカム成形体の歩留まりが低下する点においても好ましくない。

本発明の製造方法においては、骨材粒子が、上記の条件を満たすことに加え、50%粒子径（ D_{50} ）が、ハニカムフィルタ用基材の隔壁厚さ（ W ）との間で、下記式（3）の関係を満たすものであることが好ましい。

$$D_{50}/W \leq 0.12 \quad \dots (3)$$

上記式（3）の関係を満たすことによって、上述した押出用口金のスリット部分における目詰まりに起因する、ハニカム成形体の歩留まり低下をより効果的に防止することが可能となる。なお、本発明において「隔壁」というときは、基材において複数のセルを区分している部分の全てを意味し、一定の厚さを有しているものには限られない。例えば、基材のセル形状が円形である場合には、複数のセルを区分している部分の厚さが一定にはならないが、このような部分も本発明にいう「隔壁」に含まれる。なお、複数のセルを区分している部分の厚さが一定でない場合には、上記「隔壁厚さ（ W ）」の定義が問題となるが、本発明においては、複数のセルを区分している部分のうち、最も薄い部分の厚さを「隔壁厚さ（ W ）」と定義するものとする。

本発明の製造方法の特徴は、骨材粒子として、その粒度分布が従来と比較してブロードなものを取って使用する点にある。このような骨材粒子には、粒子径が小さいものが比較的多く含まれており、基材の隔壁の平均表面粗さを小さくすることができる。このような方法では、基材の細孔径分布もブロードなものになるが、所定の細孔径を有することによって、流体中の不純物を確実に除去する機能

を担保する必要がある濾過膜とは異なり、基材の場合には、流体が基材内部を透過する際の流動抵抗が小さく、流体透過量が大きく、処理能力が高い限りにおいて、必ずしも細孔径分布がシャープである必要はない。従って、従来の製造方法のように、基材の細孔径分布をシャープにすることを目的として、骨材粒子として、その粒度分布がシャープなものを使用する必要はないものと考えられる。

具体的には、骨材粒子として、50%粒子径 (D_{50}) が、25%粒子径 (D_{25}) 及び75%粒子径 (D_{75}) との間で、下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす骨材粒子を用いる。

$$0.4 \leq D_{25}/D_{50} \quad \cdots (1)$$

$$D_{75}/D_{50} \leq 1.4 \quad \cdots (2)$$

上記式(1)の関係を満たさない場合には、粒子径の小さい骨材粒子の比率が多くなり過ぎて、製造される基材の細孔径が小さくなるおそれがある。即ち、製造される基材において、流体が基材内部を透過する際の流動抵抗が大きくなり、流体透過量が減少し、処理能力が低下する点において好ましくない。一方、上記式(2)の関係を満たさない場合には、上述した押出用口金のスリット部分における目詰まりに起因して、ハニカム成形体の歩留まりが低下するおそれがある点において好ましくない。

なお、本発明に言う「x%粒子径 (D_x)」とは、篩分け法により測定された粉末の粒子径であって、公称目開き径の異なる複数の篩を用い、篩の目開き径と篩上にある粉末質量との関係から作成した粒度分布曲線において、粉末の積算質量がその全質量のx%となる点の粒子径を意味する。具体的には、公称目開き径の異なる複数の篩を、上段ほど目開き径が大きくなるように多段に積重したものを用意し、最上段の篩に粒子径の測定対象である粉末試料を投入し、振とう機で15分間振とうした後、各段の篩上にある粉末質量とその篩の目開き径との関係から粒度分布曲線を作成し、粉末の積算質量がその全質量のx%となる点の粒子径をx%粒子径 (D_x) と規定した。この測定方法においては、「50%粒子径 (D_{50})」が、いわゆる平均粒子径ということになる。

上記のような50%粒子径 (D_{50})、粒度分布を有する骨材粒子を調製する方法としては、例えば、市販のセラミック原料をそのまま、或いはこれを粉碎・分

級したものを骨材粒子とする方法、又はそのような骨材粒子を2種以上、既述の条件を満たすように適宜混合する方法等が挙げられる。

本発明の製造方法は、上述のような骨材粒子を使用することを除いては、従来公知のハニカムフィルタ用基材の製造方法と同様の方法を採用することができる。まず、少なくとも、上述のような骨材粒子及び水を混合し、混練することによって坏土とする。

なお、上記坏土には、骨材粒子及び水の他、必要に応じて、この他の添加剤、例えば、有機バインダや分散剤、無機結合材等を含含有させてもよい。

有機バインダは、焼成前の成形体（坏土）においてゲル状となり、成形体の機械的強度を維持する補強剤としての機能を果たす添加剤である。従って、有機バインダとしては、成形体（坏土）においてゲル化し得る有機高分子、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を好適に用いることができる。

分散剤は、骨材粒子の分散媒である水への分散を促進するための添加剤である。分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を用いることができる。

無機結合材は、骨材粒子同士の結合を強化するための添加材であり、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下のアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、ガラスフリット、長石、コージェライトからなる群より選択される少なくとも1種を使用することができる。なお、無機結合材はセラミックからなる粒子ではあるが本発明にいう「骨材粒子」には包含されないものとする。

無機結合材は、骨材粒子100質量部に対して、10～35質量部を添加することが好ましい。10質量部未満であると基材の強度が低下する点において好ましくなく、35質量部を超えると強度は向上するものの骨材粒子の間隙に無機結合材が止まるため、基材内部の細孔を閉塞し流体透過量を低下させるおそれがある点において好ましくない。

上記骨材粒子、水、及び有機バインダ等は、例えば、真空土練機等により混合し、混練することによって、適当な粘度の坏土に調製することができる。その坏

土をハニカム状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得る。

成形の方法は、押出成形、射出成形、プレス成形等の従来公知の成形法を用いることができるが、中でも、上述のように調製した坯土を、所望のハニカム構造（セル形状、隔壁厚さ、セル密度等）と相補的な形状を有する押出用口金を用いて押出成形する方法等を好適に用いることができる。乾燥の方法も、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等の従来公知の乾燥方法を用いることができるが、中でも、ハニカム成形体全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥方法が好ましい。

最後に、上述のようにして得られたハニカム成形体を焼成することによってハニカムフィルタ用基材を得る。焼成とは、ハニカム成形体中の骨材粒子を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作である。焼成条件（温度・時間）は、使用する骨材粒子の種類に応じて適当な条件を選択すればよい。例えば、炭化珪素を骨材粒子として用いる場合には、1300～2300℃の温度で、1～5時間程度焼成することが好ましい。

なお、焼成の前、或いは焼成の昇温過程において、ハニカム成形体中の有機物（有機バインダ等）を燃焼させて除去する操作（仮焼）を行うと、有機物の除去を促進させることができる点において好ましい。例えば、有機バインダの燃焼温度は160℃程度であるので、これを除去したい場合には、仮焼温度は200～1000℃程度とすればよい。仮焼時間は特に限定されないが、通常は、1～10時間程度である。

（3）ハニカムフィルタ

本発明のハニカムフィルタは、上述のハニカムフィルタ用基材と、そのハニカムフィルタ用基材の複数のセルを区分する隔壁の表面に形成された、基材を構成するセラミック多孔質体より、50%細孔径（ d_{50} ）が小さい多孔質体からなる中間膜と、その中間膜の表面に形成された、中間膜を構成する多孔質体より50%細孔径（ d_{50} ）が小さい多孔質体からなる濾過膜とを有するものである。このようなハニカムフィルタは、隔壁の表面が比較的平滑で凹凸が小さいという上述のハニカムフィルタ用基材の特殊な構造によって、濾過膜の欠陥の発生を防止す

るために、中間膜を厚く形成する必要がない。従って、中間膜の部分における流体の流動抵抗を小さくすることができ、フィルタの流体透過量を増大させ、処理能力を向上させることが可能である。

本発明のハニカムフィルタは、上述のハニカムフィルタ用基材の隔壁の表面に、従来公知の製膜法を用いて、中間膜を形成し、更には、その中間膜の表面に濾過膜を形成することによって製造することができる。例えば、上述のハニカムフィルタ用基材の隔壁の表面に、少なくとも骨材粒子及び水（必要に応じ、更に、有機バインダ、pH調整剤、界面活性剤等）を含む製膜用スラリーを付着せしめて製膜体を得、その製膜体を乾燥し、焼成する方法により中間膜及び濾過膜を形成すればよい。

また、製膜用スラリーには、基材を製造する場合と同様の目的で無機結合材を含有させてもよい。但し、製膜用スラリーに含有させる無機結合材は、成形用坯土に含有させるものとは異なり、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の粘土、カオリン、チタニアゾル、シリカゾル、ガラスフリット等を用いることができ、膜強度を確保する観点から、骨材粒子100質量部に対して、5～20質量部を添加することが好ましい。

製膜法の種類は特に限定されないが、例えば、ディップ製膜法、特公昭63-66566号公報に記載の濾過製膜法等が挙げられる。骨材粒子、有機バインダ等は基材の製造に使用したものと同様のものを使用することができる。但し、基材、中間膜、濾過膜の順に50%細孔径(d_{50})を小さくする必要があるため、骨材粒子の50%粒子径(D_{50})については、基材、中間膜、濾過膜の順で小さくすることが一般的である。

実施例

以下、本発明のハニカムフィルタ用基材及びその製造方法、並びにハニカムフィルタを、実施例により具体的に説明するが、本発明のハニカムフィルタ用基材及びその製造方法、並びにハニカムフィルタはこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

（各種物性値の測定方法、各種評価方法）

[25 % 粒子径 (D_{25})、50 % 粒子径 (D_{50})、75 % 粒子径 (D_{75})] :

公称目開き径の異なる複数の篩を、上段ほど目開き径が大きくなるように多段に積重したものを用意し、最上段の篩に粒子径の測定対象である粉末試料を投入し、振とう機で15分間振とうした後、各段の篩上にある粉末質量とその篩の目開き径との関係から粒度分布曲線を作成し、粉末の積算質量がその全質量の25 %となる点の粒子径を25 % 粒子径 (D_{25})、50 % となる点の粒子径を50 % 粒子径 (D_{50})、75 % となる点の粒子径を75 % 粒子径 (D_{75}) と規定した。なお、以下の実施例、比較例において、単に「平均粒子径」という場合は、上記50 % 粒子径 (D_{50}) を意味するものとする。

[成形体歩留まり] :

実施例又は比較例の条件で、坏土を押出成形してハニカム成形体を製造した場合において、ハニカム成形体の全製造数100個に対する、押出用口金のスリット部分における目詰まりに起因する欠陥が発生しなかったハニカム成形体（即ち、合格品）の個数の比率（%）として規定した。成形体歩留まりが90 %を超える場合は良好、90 %以下である場合はやや不良、80 %以下である場合には不良として評価した。

[平均表面粗さ] :

平均表面粗さについては、JIS B0601「表面粗さ一定義及び表示」に準拠して測定した表面粗さ (R_a) から算出した。粗さ曲線からその平均線の方角に基準長さだけ抜き取り、この基準長さの表面粗さ曲線を前記平均線を基準として折り返し、その表面粗さ曲線と前記平均線とによって囲まれた面積を前記基準長さで割った値をマイクロメートル (μm) で表したものを表面粗さ (R_a) と規定した。この表面粗さ (R_a) をハニカムフィルタ用基材の複数のセルを区分する隔壁の表面のうち、任意に選択した10箇所において測定し、その測定値を平均した値を平均表面粗さと規定した。

[50 % 細孔径 (d_{50})] :

50 % 細孔径 (d_{50}) については、水銀圧入法により測定した。実施例又は比較例のハニカムフィルタ用基材又はハニカムフィルタから所定形状の試料を切り出し、その試料に対して徐々に圧力を上昇させながら水銀を圧入し、その圧入さ

れた水銀の累積容量が、試料の全細孔容積の50%となった際の圧力Pから下記式(4)に基づいて算出された細孔径dを50%細孔径(d_{50})と規定した。

$$d = -\gamma \times \cos \theta / P \quad \cdots (4)$$

(但し、d：気孔径、 γ ：液体－空気界面の表面張力、 θ ：接触角、P：圧力)

〔最大細孔径(d_{max})、不純物の除去性能〕：

濾過膜の最大細孔径(d_{max})については、ASTM F316に記載のエアフロー法に準拠して測定した。実施例又は比較例のハニカムフィルタを水温20℃の水で湿潤し、その水で湿潤されたハニカムフィルタの複数のセル内から、徐々に圧力を上昇させながら加圧エアを送り込み、ハニカムフィルタの外周面から最初に気泡が確認された際のエア圧力Pから上記式(4)に基づいて算出された細孔径dを最大細孔径(d_{max})と規定した。最大細孔径(d_{max})が1.8 μm 未満の場合には、膜欠陥がなく、不純物の除去性能に優れたフィルタ、1.8 μm 以上の場合には、膜欠陥が存在し、不純物の除去性能が十分ではないフィルタとして評価した。

〔平均膜厚〕：

中間膜、濾過膜の平均膜厚については、メジャーリングマイクロスコープにより測定した膜厚から算出した。実施例又は比較例のハニカムフィルタをセル開口端面と平行な面で切断し、そのハニカムフィルタの直径方向に沿って1列(44セル)の膜厚をそれぞれ測定し、その測定値を平均した値を平均膜厚と規定した。

〔透水量、流体透過量(処理能力)〕：

実施例又は比較例のハニカムフィルタを、水中、6.7 kPa以下の減圧下で2時間放置して、ハニカムフィルタ内の気泡を脱気した後、差圧4.8～9.8 kPa、温度25℃の条件で、純水をハニカムフィルタの複数のセル内に注入し、セル内からハニカムフィルタの外周面側へ透過させることにより濾過し、単位濾過面積、単位時間当たりの透水量を測定した。透水量が1.67 $\text{m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2$ 以上の場合には、流体透過量が大きく、処理能力が高いフィルタ、1.67 $\text{m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2$ 未満の場合には、流体透過量が小さく、処理能力が不十分なフィ

ルタとして評価した。

(実施例、比較例)

[ハニカムフィルタ用基材及びその製造方法]

まず、骨材粒子として表 1 に記載のものを、無機結合材として平均粒子径 3.5 μm のガラスフリットを、有機バインダとしてメチルセルロースを、分散剤としてポリエチレングリコールを用意した。次いで、骨材粒子、無機結合材、水、有機バインダ、分散剤を、100 : 11.1 : 13.1 : 3.6 : 0.9 の質量比で調合し、真空土練機により混合し、混練することによって、適当な粘度の坏土に調製した。

(表 1)

	骨材粒子 (基材原料)							成形体		基材	
	材質	D ₅₀ (μ m)	D ₂₅ (μ m)	D ₂₅ /D ₅₀	D ₇₅ (μ m)	D ₇₅ /D ₅₀	D ₅₀ /W	成形時 目詰まり	歩留まり (%)	d ₅₀ (μ m)	平均表面粗さ (μ m)
比較例 1	アルミナ	45	15	0.3	83	1.8	0.07	あり	87	—	—
比較例 2	アルミナ	45	18	0.4	65	1.4	0.07	なし	99	6.7	2.8
比較例 3	アルミナ	45	22	0.5	60	1.3	0.07	なし	98	7.1	2.9
比較例 4	アルミナ	50	14	0.3	87	1.7	0.08	あり	82	—	—
実施例 1	アルミナ	50	18	0.4	72	1.4	0.08	なし	99	8.5	3.2
実施例 2	アルミナ	50	22	0.4	68	1.4	0.08	なし	98	8.8	3.3
比較例 5	アルミナ	60	20	0.3	96	1.6	0.09	あり	85	—	—
比較例 6	アルミナ	60	24	0.4	92	1.5	0.09	あり	88	—	—
実施例 3	アルミナ	60	28	0.5	85	1.4	0.09	なし	100	10.4	4.1
実施例 4	アルミナ	60	35	0.6	84	1.4	0.09	なし	100	11.2	4.5
比較例 7	アルミナ	70	25	0.4	110	1.6	0.11	あり	84	—	—
実施例 5	アルミナ	70	30	0.4	101	1.4	0.11	なし	98	12.1	5.0
実施例 6	アルミナ	70	38	0.5	99	1.4	0.11	なし	100	12.4	5.1
実施例 7	アルミナ	70	43	0.6	95	1.4	0.11	なし	99	12.6	5.1
比較例 8	アルミナ	75	25	0.3	113	1.5	0.12	あり	81	—	—
比較例 9	アルミナ	75	30	0.4	105	1.4	0.12	なし	98	14.2	5.8
比較例 10	アルミナ	75	30	0.4	105	1.4	0.12	なし	100	14.2	5.8
比較例 11	アルミナ	75	36	0.5	97	1.3	0.12	なし	98	14.6	5.9
比較例 12	アルミナ	75	36	0.5	97	1.3	0.12	なし	100	14.6	5.9
比較例 13	アルミナ	85	32	0.4	112	1.4	0.13	あり	75	—	—
比較例 14	アルミナ	90	36	0.4	126	1.4	0.14	あり	70	—	—

上記の坯土を所望のハニカム構造（全体形状、セル形状、隔壁厚さ）と相補的な形状の押出用口金を有する、従来公知の押出成形機によって、隔壁によって区分された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に押出成形し、100℃で48時間、熱風乾燥することによってハニカム成形体を得た。このハニカム成形体を電気炉にて1300℃で2時間、焼成することによってハニカムフィルタ用基材（以下、単に「基材」と記す）を得た。

上記のようにして得られた基材は、全体的な形状が、端面（セル開口面）外径180mmφの円形、長さ1000mmの円筒状であり、セル形状は内接円径2.5mmφの六角形、隔壁厚さ（W）が650μm、総セル数が2000セルのものであった。これらの基材について、50%細孔径（ d_{50} ）、隔壁の平均表面粗さを評価した結果を表1に示す。

〔結果〕

表1に示したように、基材の原料である骨材粒子の50%粒子径（ D_{50} ）、 D_2/D_{50} 、 D_{75}/D_{50} を本発明の製造方法の範囲内とした実施例1～7については、50%細孔径（ d_{50} ）が8.5～13μm、隔壁の平均表面粗さが3.0～5.5μmに制御された基材を得ることができ、良好な結果を示した。また、ハニカム成形体の歩留まりについても、90%を大きく超えており全く問題がなかった。

また、骨材粒子の50%粒子径（ D_{50} ）が本発明の製造方法の範囲未満である比較例1～3は、得られる基材の50%細孔径（ d_{50} ）が8.5μm未満となっており、流体が基材内部を透過する際の流動抵抗が大きくなることが予想された。即ち、最終的に得られるハニカムフィルタの流体透過量が減少し、処理能力が低下することが予想された。

一方、骨材粒子の50%粒子径（ D_{50} ）が本発明の製造方法の範囲を超える比較例8～14は、得られる基材の50%細孔径（ d_{50} ）が13μmを超えており、中間膜や濾過膜を製膜する際に、膜欠陥を生じる等の製膜不良が増加することが予想された。中でも、比較例8については、基材の押出成形時に、押出用口金のスリット部分において目詰まりを生じたため、押し出されたハニカム成形体に欠陥が多発し、ハニカム成形体の歩留まりが90%以下に低下した。更に、50

%粒子径 (D_{50}) / 隔壁厚さ (W) の値が本発明の製造方法の範囲を超える比較例 13, 14 については、ハニカム成形体の歩留まりが 80% 以下と著しく低下した。

更にまた、骨材粒子の D_{75}/D_{50} の値が本発明の製造方法の範囲を超える比較例 1, 4~7 は、基材の押出成形時に、押出用口金のスリット部分において目詰まりを生じたため、押し出されたハニカム成形体に欠陥が多発し、ハニカム成形体の歩留まりが 90% 以下に低下した。

[ハニカムフィルタ]

上記の基材には、以下の方法により中間膜及び濾過膜を形成してハニカムフィルタを得た。

まず、骨材粒子として平均粒子径 $3.2 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子を、無機結合材として平均粒子径 $0.9 \mu\text{m}$ のガラスフリットを、有機バインダとしてメチルセルロースを、分散剤としてポリカルボン酸塩を用意した。次いで、骨材粒子、無機結合材、水、有機バインダ、分散剤を、100:20:400:0.5:2.0 の質量比で混合することによって、製膜用スラリー（中間膜用）を調製した。

また、骨材粒子として平均粒子径 $0.4 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子を、有機バインダとしてメチルセルロースを、分散剤としてポリカルボン酸塩を用意した。次いで、骨材粒子、水、有機バインダ、分散剤を、100:1000:4.0:0.2 の質量比で混合することによって、製膜用スラリー（濾過膜用）を調製した。

次いで、特公昭 63-66566 号公報に記載の濾過製膜法を用いて、上記の基材の隔壁の表面に、上記の製膜用スラリー（中間膜用）を付着せしめて製膜体を得、その製膜体を 100°C で 2 時間、熱風乾燥し、電気炉にて 1350°C で 2 時間、焼成する方法により中間膜を形成した。

更に、特公昭 63-66566 号公報に記載の濾過製膜法を用いて、上記の基材の隔壁の表面に形成された中間膜の表面に、上記の製膜用スラリー（濾過膜用）を付着せしめて製膜体を得、その製膜体を 100°C で 24 時間、熱風乾燥し、電気炉にて 1300°C で 2 時間、焼成する方法により濾過膜を形成し、ハニカムフィルタ（以下、単に「フィルタ」と記す）を得た。

上記のようにして得られたフィルタは、中間膜及び濾過膜が表 2 に記載の平均

膜厚、50%細孔径 (d_{50}) を有するものであった。これらのフィルタについて、濾過膜の最大細孔径 (d_{max})、透水量を評価した結果を表2に示す。

(表2)

	基材		中間膜		濾過膜			フィルタ
	d_{50} (μm)	平均表面粗さ (μm)	平均膜厚 (μm)	d_{50} (μm)	平均膜厚 (μm)	d_{50} (μm)	d_{max} (μm)	
比較例1	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例2	6.7	2.8	122	3.6	12	0.7	<1.8	1.61
比較例3	7.1	2.9	120	3.6	10	0.7	<1.8	1.62
比較例4	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例1	8.5	3.2	119	3.6	11	0.7	<1.8	1.82
実施例2	8.8	3.3	121	3.6	10	0.7	<1.8	1.89
比較例5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例6	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例3	10.4	4.1	122	3.6	11	0.7	<1.8	2.04
実施例4	11.2	4.5	120	3.6	10	0.7	<1.8	2.15
比較例7	—	—	—	—	—	—	—	—
実施例5	12.1	5.0	121	3.6	11	0.7	<1.8	2.26
実施例6	12.4	5.1	199	3.6	10	0.7	<1.8	2.46
実施例7	12.6	5.1	120	3.6	11	0.7	<1.8	2.49
比較例8	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例9	14.2	5.8	122	3.6	10	0.7	5.4	2.51
比較例10	14.2	5.8	160	3.6	11	0.7	<1.8	1.51
比較例11	14.6	5.9	121	3.6	11	0.7	6.7	2.54
比較例12	14.6	5.9	164	3.6	12	0.7	<1.8	1.46
比較例13	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例14	—	—	—	—	—	—	—	—

(結果)

表2に示したように、50%細孔径(d_{50})、隔壁の平均表面粗さが本発明の範囲内である基材を用いた実施例1~7のフィルタについては、透水量が $1.67 \text{ m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2$ 以上、濾過膜の最大細孔径が $1.8 \mu\text{m}$ 未満であり、不純物の除去性能、流体透過量(即ち処理能力)とも良好な結果を示した。

また、50%細孔径(d_{50})が本発明の範囲未満である基材を用いた比較例2, 3のフィルタは、流体が基材内部を透過する際の流動抵抗が大きくなるために、透水量が $1.67 \text{ m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2$ 未満となった。即ち、流体透過量が減少し、処理能力が低下した。

更に、隔壁の平均表面粗さが本発明の範囲を超える基材を用いた比較例9~12のフィルタは、基材の隔壁の表面が粗く凹凸が大きいため、比較例9, 11のフィルタのように、中間膜を薄く形成すると、濾過膜において膜欠陥が発生した。即ち、濾過膜の最大細孔径(d_{max})が $1.8 \mu\text{m}$ 以上となってしまう、不純物の除去性能が不十分なものであった。このような事態を防止するためには、比較例10, 12のフィルタのように、中間膜の膜厚を厚く形成する必要があるが、そのようなフィルタは中間膜部分における流体の流動抵抗が大きい。即ち、比較例10, 12のフィルタは、透水量が $1.67 \text{ m}^3/\text{hr} \cdot \text{m}^2$ 未満となってしまう、流体透過量が小さく、処理能力も低いものであった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のハニカムフィルタ用基材は、隔壁の表面が比較的平滑で、凹凸が小さいために、中間膜を形成するに際して、隔壁の凹凸を埋める必要がなく、中間膜が薄くても、その表面を平滑にすることができる。これは、濾過膜の欠陥の発生を防止しつつ、濾過膜と中間膜との合計膜厚を小さくすることができ、この部分における流体の流動抵抗を小さくすることが可能であることを意味する。即ち、本発明のハニカムフィルタ用基材は、不純物の除去性能に優れるとともに、流体透過量が大きく、処理能力が高いハニカムフィルタの製造に好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 多数の細孔を有するセラミック多孔質体からなり、隔壁によって区分された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカムフィルタ用基材であって、

前記セラミック多孔質体の50%細孔径(d_{50})が8.5~13(μm)の範囲内にあるとともに、前記複数のセルを区分する隔壁の平均表面粗さが3.0~5.5(μm)の範囲内にあるハニカムフィルタ用基材。

(但し、「50%細孔径(d_{50})」とは、水銀圧入法により測定された細孔径であって、多孔質体に圧入された水銀の累積容量が、多孔質体の全細孔容積の50%となった際の圧力から算出された細孔径を意味する)

2. 少なくとも、骨材粒子及び水を混合し、混練することによって坏土とし、前記坏土を、隔壁によって区分された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に成形し、乾燥することによってハニカム成形体を得、前記ハニカム成形体を焼成することによってハニカムフィルタ用基材を得るハニカムフィルタ用基材の製造方法であって、

前記骨材粒子として、50%粒子径(D_{50})が50~70(μm)の範囲内にあるとともに、前記50%粒子径(D_{50})が、25%粒子径(D_{25})及び75%粒子径(D_{75})との間で、下記式(1)及び下記式(2)の関係を満たす骨材粒子を用いるハニカムフィルタ用基材の製造方法。

$$0.4 \leq D_{25}/D_{50} \quad \cdots (1)$$

$$D_{75}/D_{50} \leq 1.4 \quad \cdots (2)$$

(但し、「x%粒子径(D_x)」とは、篩分け法により測定された粉末の粒子径であって、公称目開き径の異なる複数の篩を用い、篩の目開き径と篩上にある粉末質量との関係から作成した粒度分布曲線において、粉末の積算質量がその全質量のx%となる点の粒子径を意味する)

3. 前記骨材粒子として、前記50%粒子径(D_{50})が、前記ハニカムフィルタ用基材の隔壁厚さ(W)との間で、下記式(3)の関係を満たす骨材粒子を用いる請求項2に記載のハニカムフィルタ用基材の製造方法。

$$D_{50}/W \leq 0.12 \quad \cdots (3)$$

4. 請求項1に記載のハニカムフィルタ用基材と、前記ハニカムフィルタ用基

材の前記複数のセルを区分する隔壁の表面に形成された、前記基材を構成するセラミック多孔質体より、50%細孔径 (d_{50}) が小さい多孔質体からなる中間膜と、前記中間膜の表面に形成された、前記中間膜を構成する多孔質体より、50%細孔径 (d_{50}) が小さい多孔質体からなる濾過膜とを有するハニカムフィルタ

。

1 / 1

図 1

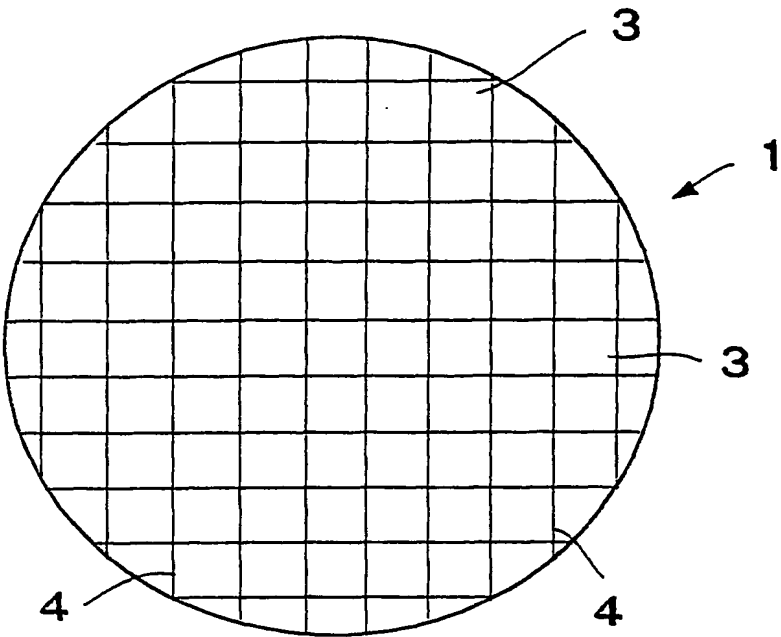
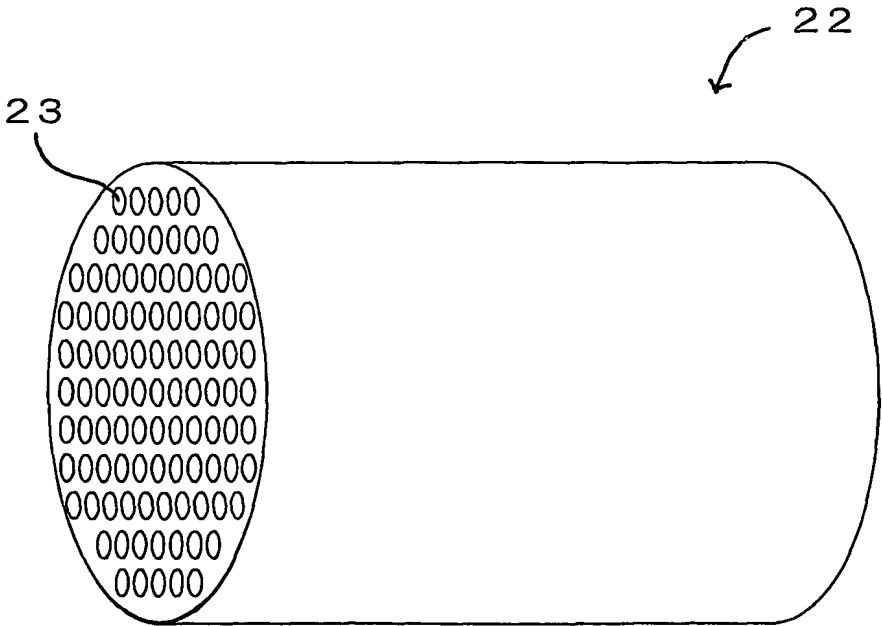


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/20, C04B38/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-326034 A (NGK Insulators, Ltd.), 12 November, 2002 (12.11.02), Claims; page 9, Par. Nos. [0047] to page 10, Par. No. [0050] & WO 2002/089980 A1	1, 4
A	JP 8-000931 A (NGK Insulators, Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96), Claims; page 2, Par. No. [0008] to page 5, Par. No. [0033] & US 5634952 A	1, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April, 2004 (21.04.04)

Date of mailing of the international search report

18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001464

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-279729 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims; page 5, Par. No. [0043] to page 7, Par. No. [0063] (Family: none)	1,4
A	JP 10-52618 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 February, 1998 (24.02.98), Claims; page 7, Par. Nos. [0045] to page 8, Par. No. [0053] & US 5733352 A & EP 761279 A2	1,4
A	JP 2003-1029 A (Hitachi Metals, Ltd.), 07 January, 2003 (07.01.03), Claims; page 3, Par. Nos. [0018] to page 4, Par. No. [0028] (Family: none)	1,4
X A	JP 2001-340718 A (NGK Insulators, Ltd.), 11 December, 2001 (11.12.01), Claims; page 3, Par. No. [0016] to page 9, Par. No. [0065] (Family: none)	2 3
A	JP 2001-79321 A (NGK Insulators, Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims; page 3, Par. No. [0012] to page 4, Par. No. [0026] (Family: none)	2,3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, C04B38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, C04B38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-326034 A (日本碍子株式会社), 2002.11.12, 特許請求の範囲, 第9頁段落【0047】—第10頁段落【0050】 & WO 2002/089980 A1	1, 4
A	JP 8-000931 A (日本碍子株式会社), 1996.01.09, 特許請求の範囲, 第2頁段落【0008】—第5頁段落【0033】 & US 5634952 A	1, 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.04.2004

国際調査報告の発送日

18.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
新居田 知生

4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-279729 A (イビデン株式会社), 2000.10.10, 特許請求の範囲, 第5頁段落【0043】—第7頁段落【0063】 (ファミリーなし)	1, 4
A	JP 10-52618 A (電気化学工業株式会社), 1998.02.24, 特許請求の範囲, 第7頁段落【0045】—第8頁段落【0053】 & US 5733352 A & EP 761279 A2	1, 4
A	JP 2003-1029 A (日立金属株式会社), 2003.01.07, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0018】—第4頁段落【0028】 (ファミリーなし)	1, 4
X A	JP 2001-340718 A (日本碍子株式会社), 2001.12.11, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0016】—第9頁段落【0065】 (ファミリーなし)	2 3
A	JP 2001-79321 A (日本碍子株式会社), 2001.03.27, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0012】—第4頁段落【0026】 (ファミリーなし)	2, 3